

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

大学院 電気通信学研究科		博士前期課程	量子・物質工学専攻
氏 名	上木 創平		学籍番号 0433009
論文 題 目	新規3d-4f単分子磁石及び高スピン金属錯体の開発		

1. 単分子磁石は、スピン反転速度が低温において極めて遅くなって分子一つに起因するヒステリシスを示す分子のことで、将来的にナノサイズの情報記録素子等への応用が期待されている。本研究ではランタノイドイオンと銅イオンを用いて、3d-4fヘテロ金属錯体の合成を行い、単分子磁石や高スピン多核錯体を目指した。ランタノイドを選んだのは、磁気モーメントが大きく磁気異方性も強いという単分子磁石発現の条件を満たすためである。また、架橋基としては分子設計に自由度のあるNOに注目し、オキシムアニオン($R_1R_2C=N-O$)を用いた。

まず銅ビス(ジメチルグリオキシマート)ジアニオン($[Cu(dmg)_2]^{2-}$)と $Dy(hfac)_3$ ($hfac$ = ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、 $Dy(OAc)_3$ から $[Dy_4Cu]$ 型錯体($[Cu(dmg)_2\{Dy(hfac)_2\}_2\{Dy(hfac)\}_2(AcO)_6](Ph_4P)_2$)を得た(図1)。この合成法はLa, Nd, Eu, Gd, Dyのときにも適用でき、すべてDyのときと同様な $[Ln_4Cu]$ 型錯体であった。 $Ln = Tb, Dy$ のときは磁気測定の結果高スピン錯体と考えられ、交流磁化率測定の結果、周波数依存が観測された。これは磁気緩和速度が遅く、磁化が磁場の变化に追従できないという単分子磁石に特徴的な挙動である。さらに $T = 0.5$ Kにおいて磁気ヒステリシスを示した(図2)ことから $[Tb_4Cu]$ と $[Dy_4Cu]$ は単分子磁石であることが示された。さらに従来とは全く異なる原理で、磁化の量子トンネル現象の機構を提案することが出来た。

その他にも、フェリ磁性を示す初めての A_2B_2 型 $\{[Cu(dmg)(Hdmg)]_2\{Gd(hfac)_2-(CH_3OH)\}_2\}(CH_3OH)_2\}_n$ 鎖状錯体やそのモノマー構造に相当する $[CuLn_2Cu]$ ($Ln = Gd, Dy$)を合成し、構造や磁性を明らかにした。

2. 近年電導性と磁性の複合物質が注目されている。本研究では、電導性能と単分子磁石性能の両方を備えた電導性単分子磁石の合成を目指した。単分子磁石という観点からカウンターアニオンにはランタノイド錯体を用いた。有機ドナーにはBEDT-TTF(ET)やTTFを用いて、 $(ET)_4[Ln(NCS)_6] \cdot CH_2Cl_2$ や $(ET)_5[Ln(NCS)_6NO_3] \cdot EtOH$ 、 $(TTF)_6[Ln(NCS)_6]$ を合成した。これらは全て交流磁化率虚部に周波数依存を示す半導体挙動を示した。

図1. $[Dy_4Cu]$ のOrtep図
カチオン部とHは省いた。

図2. $[Dy_4Cu]$ の磁化曲線

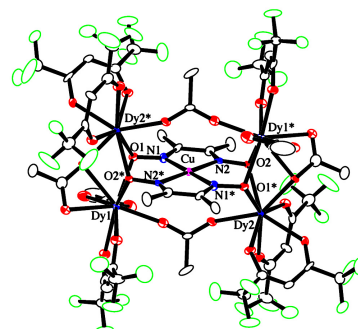


図1. $[Dy_4Cu]$ のOrtep図
カチオン部とHは省いた。

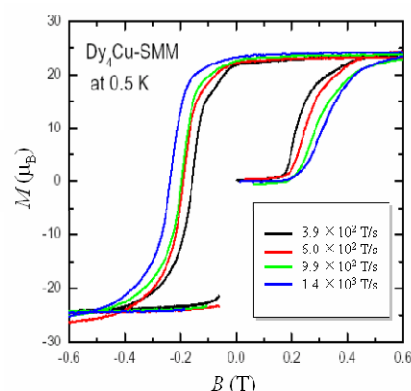


図2. $[Dy_4Cu]$ の磁化曲線